

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 481 578

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 81 08515**

(54) Nouvelles compositions insecticides.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). A 01 N 47/12, 25/30, 43/24.

(22) Date de dépôt..... 27 avril 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Grande-Bretagne, 2 mai 1980, n° 8014839.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 6-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : SANDOZ SA, résidant en Suisse.

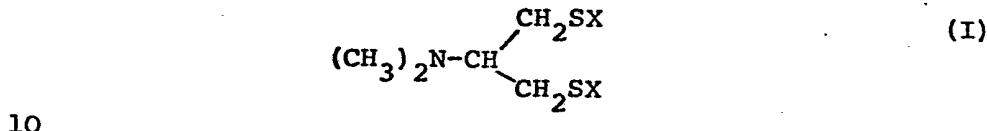
(72) Invention de : Peter Corpataux, Robert Elchinger et Marcel Schächtele.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention a pour objet de nouvelles compositions destinées à combattre les insectes nuisibles.

- L'invention concerne plus particulièrement une
 5 composition insecticide contenant
 a) un composé de formule I



dans laquelle

les symboles X sont identiques et signifient un groupe carbamoyle

- 15 ou bien les symboles X forment ensemble un atome de soufre divalent ou une liaison simple,
 sous la forme d'un sel acceptable en agriculture, et
 b) une base soluble dans l'eau, acceptable en agriculture et susceptible de transformer le composant a) en sa base
 20 libre dans un milieu aqueux.

Le composé de formule I où les symboles X sont identiques et signifient un groupe carbamoyle, est un insecticide connu sous la désignation de cartap.

- Le composé de formule I où les deux symboles X
 25 forment ensemble un atome de soufre divalent, est un insecticide connu sous la désignation thiocyclam.

Le composé de formule I où les deux symboles X forment ensemble une liaison simple, est un insecticide connu sous la désignation néréistoxine.

- 30 Pour différentes raisons, notamment la stabilité, la facilité de formulation, etc..., le cartap, le thiocyclam et la néréistoxine sont formulés sous la forme d'un sel acceptable en agriculture, par exemple sous forme d'hydrogénno-oxalate ou de chlorhydrate. Le thiocyclam et la
 35 néréistoxine sont généralement utilisés sous la forme d'hydrogénno-oxalate et le cartap sous la forme de monochlor-

hydrate.

La demanderesse a maintenant trouvé que les composés de formule I sont nettement plus efficaces lorsqu'ils sont appliqués sous la forme de bases libres et les compositions de l'invention représentent un excellent moyen permettant d'appliquer ces composés sous forme de bases libres.

Les bases appropriées pour les compositions de l'invention sont les bases minérales ou organiques acceptables en agriculture. Leur solubilité dans l'eau est de préférence d'au moins 1 g/litre et leur valeur pKa est comprise de préférence entre 7 et 13, en particulier entre 8 et 12.

Les bases minérales particulièrement appropriées sont NH_4OH , NaHCO_3 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , Na_2CO_3 ou leurs mélanges, en particulier CaO et Na_2CO_3 . Lorsqu'on utilise, comme composant b), du carbonate de sodium, celui-ci est de préférence anhydre.

Les bases organiques appropriées sont en particulier les amines organiques faiblement volatiles, en particulier les amines secondaires ou tertiaires. Les bases organiques ont de préférence un point d'ébullition supérieur à 120° sous la pression atmosphérique normale (760 mm Hg), de préférence supérieur à 150°. Comme exemples de bases organiques appropriées, on peut citer la morpholine, le diéthylamino-éthanol et spécialement la mono-, di- ou triéthanolamine, en particulier la triéthanolamine.

Les compositions de l'invention sont destinées à être appliquées sous forme d'une pulvérisation aqueuse.

La quantité de composant b) à utiliser dépend de la qualité de l'eau disponible dans le lieu où l'on prépare la bouillie de pulvérisation.

On obtient en général des résultats satisfaisants lorsque les compositions de l'invention contiennent le composant b) en une quantité suffisante pour transformer

au moins 80%, de préférence au moins 90%, en particulier 100% du composant a) en base correspondante.

Le type et la quantité de composant b) à utiliser doivent être choisis de manière à ce que la bouillie de pulvérisation atteigne en l'espace d'une courte période, par exemple 10 minutes, de préférence 5 minutes, un pH d'au moins 7,0, de préférence d'au moins 7,5, en particulier d'environ 8, par exemple compris entre 7,7 et 9,0; de préférence, le pH n'excède pas 10.

Compte tenu de ce qui a déjà été indiqué ci-dessus et pour des raisons pratiques, la quantité de composant b) à utiliser dans la composition de l'invention peut également être exprimée en % en poids; de préférence, cette quantité est comprise entre 20 et 120% en poids du composant a) et peut par exemple être de 40% en poids du composant a). Lorsque le composant b) est formulé en mélange avec le composant a), la quantité de composant b) doit être comprise pour des raisons techniques de préférence entre 3 et 20% en poids, en particulier entre 4 et 20% en poids de la composition de l'invention, la bouillie de pulvérisation à appliquer devant avoir de préférence un pH d'au moins 7,5.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon des méthodes connues, par exemple en mélangeant le composant b) avec le composant a) et éventuellement d'autres produits de formulation, par exemple des véhicules, des diluants et/ou des agents tensio-actifs; les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous la forme d'un emballage jumeau, une partie comprenant le composant a), l'autre le composant b), les agents de formulation éventuels se trouvant de préférence dans la partie contenant le composant a).

Les compositions insecticides de l'invention peuvent se trouver sous forme liquide ou solide, de préférence solide, notamment lorsque le composant b) est solide. Les compositions contiennent de préférence 8% en poids de

composant a), ou une quantité supérieure, par exemple de 10 à 65% en poids. Les formes solides préférées de l'invention sont les poudres solubles et mouillables, en particulier les formes contenant de 10 à 40% en poids,

5 particulièrement de 10 à 30% en poids de composant a).

D'autres compositions préférées de l'invention sont celles contenant plus de 30% en poids de composant a), en particulier 40% en poids ou une quantité

supérieure, sous forme d'un emballage jumeau.

10 Lorsque le composant b) est liquide, il peut être adsorbé sur un véhicule approprié, par exemple la silice, de préférence dans un rapport pondéral composant b) liquide.: véhicule d'environ 1:1, par exemple compris entre 1:0,67 à 1:1,2. Ce composant b) liquide peut être

15 mélangé au composé a) ou être maintenu séparé dans un emballage jumeau.

Les compositions de l'invention contiennent de préférence des agents tensio-actifs anioniques et/ou non ioniques acceptables en agriculture, ces agents tensio-

20 actifs agissant comme agents de mouillage, de dispersion et comme émulsifiants, facilitant entre autres la dispersion du composant a) dans la pulvérisation et améliorant la mouillabilité des feuilles grasses et analogues par la liqueur pulvérisée. Lorsque les compositions de l'invention

25 se présentent sous la forme d'un emballage jumeau, les agents tensio-actifs sont de préférence associés au composant a).

Les agents tensio-actifs anioniques et/ou non ioniques appropriés pour les compositions de l'invention sont en particulier des agents de dispersion , des émulsifiants ou leurs mélanges, acceptables en agriculture.

Comme exemples d'émulsifiants anioniques et/ou non ioniques appropriés, on peut citer les esters phosphoriques d'alcools gras éthoxylés, les alkylarylsulfonates tels que le dodécylphénylsulfonate de calcium, les mélanges

35 de mono- et de diesters ortho-phosphoriques, les esters gras du sorbitane éthoxylés, les éthers polyglycoliques,

par exemple les éthers polyglycoliques d'alkylphénols tels que les éthers polyglycoliques du nonylphénol, les triglycérides polyéthoxylés, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ou leurs mélanges.

- 5 Les émulsifiants préférés sont ceux ayant une valeur HLB moyenne (balance hydrophile-lipophile) comprise entre 9 et 15.

Comme exemples d'agents de dispersion appropriés, on peut citer les sulfates d'alcools gras tels que le 10 laurylsulfate de sodium, les ligninesulfonates, les produits de condensation d'un naphtalènesulfonate avec le formaldéhyde, le sel sodique de la N-méthyl-N-oléoyl-taurine.

Les agents tensio-actifs anioniques et/ou non ioniques du commerce particulièrement appropriés sont 15 ATLOX 1285 (un triglycéride polyéthoxylé non ionique ayant une valeur HLB de 14,4, un indice d'acide compris au maximum entre 1,5 et 1,8, un indice de saponification compris entre 40 et 50 et un indice d'hydroxyle de 50-65; Atlas Chemie GmbH), ANTAROX CO-880 (un nonylphénol poly-20 éthoxylé non ionique, comprenant 30 moles d'oxyde d'éthylène par mole de nonylphénol, General Aniline and Film Co.), PLURONIC F 108 (un polymère séquencé non ionique d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène comportant un bloc polyoxy-propylène d'un poids moléculaire d'environ 3.250, la molécule 25 comprenant au total environ 80% en poids de groupes éthylèneoxy; BASF, Wyandotte Co.), en particulier GAFAC RS 710 (un mélange anionique de mono- et de diesters de l'acide orthophosphorique avec un alcool gras polyéthoxylé ayant une densité de 1,04-1,06 et un indice d'acide de 60-75; 30 General Aniline and Film Co.), RESOLIN C (un dodécylphényl-sulfonate de sodium; SANDOZ AG), plus particulièrement ATLOX 4851 B (un mélange d'alkylarylsulfonate de calcium et d'un triglycéride polyéthoxylé, le mélange ayant une valeur HLB d'environ 12,5, un indice d'acide d'au plus 1,5, 35 et une viscosité à 25° de 300-700 cps; Atlas Chemie GmbH), TENSIOFIX KL (un alkylarylsulfonate de calcium anionique ayant

une densité d'environ 1,042 à 20°; Tensia, Belgique), FENOPON T 77 (sel sodique de la N-méthyl-N-oléoyl-taurine, General Aniline and Film Co.) et ANTAROX CO 210 (un nonylphénol polyéthoxylé non ionique comprenant environ 1,5 mole 5 d'oxyde d'éthylène par mole de nonylphénol; General Aniline and Film Co.).

La quantité optimale d'agent tensio-actif à utiliser dépend également des espèces d'insectes à détruire. On obtient généralement une bonne activité biologique avec 10 des compositions dont le rapport pondéral composant a) : agent tensio-actif est de l'ordre de 1:0,04-6, de préférence de 1:0,1-1 en particulier de 1:0,15-0,6, par exemple de 1:0,5.

La quantité d'agent tensio-actif présente dans 15 la composition est choisie de préférence de manière à ce que la bouillie de pulvérisation (liqueur) à appliquer contienne de 0,01% à 0,4% en poids d'agent tensio-actif, la quantité d'agent tensio-actif étant inversement proportionnelle au volume de la bouillie de pulvérisation à 20 appliquer; un petit volume de bouillie de pulvérisation contient par exemple de 0,05 à 0,4% en poids d'agent tensio-actif, alors qu'un volume important de bouillie de pulvérisation pourra contenir par exemple de 0,01% à 0,1% en poids d'agent tensio-actif.

25 Lorsque l'agent tensio-actif se trouve sous forme liquide, il peut être adsorbé sur un véhiculier approprié, par exemple la silice, comme indiqué pour le composant b).

Les compositions de l'invention contiennent 30 généralement de 20 à 99% en poids de l'ensemble constitué par les composants a) et b) et l'agent tensio-actif éventuellement présent; les compositions dans lesquelles le composant b) est mélangé au composant a), contiennent de préférence de 20 à 80%, de préférence de 30 à 80% en poids 35 des produits cités.

L'activité insecticide accrue du composant a), en

particulier des sels d'addition d'acides du thiocyclam acceptables en agriculture, plus particulièrement de l'hydrogén-oxalate du thiocyclam, lorsqu'il est utilisé en association avec le composant b) et éventuellement avec 5 un agent tensio-actif anionique ou non-ionique, a été mise en évidence par des essais standard tels que l'essai de pulvérisation à la tour de Potter sur les larves de doryphores et par traitement d'oeufs de Leptinotarsa, Heliothis ou Spodoptera, ainsi que par des essais effectués dans les 10 champs tels que des traitements de cultures de riz, de coton, de houblon, de pêchers, de poiriers, de pommes de terre et de betteraves à sucre.

On obtient de bons résultats contre les insectes de l'ordre des Thysanoptères, par exemple ceux de la 15 famille des Thripidae; de l'ordre des Hétéroptères, par exemple ceux de la famille des Pentatomidae; de l'ordre des Orthoptères, par exemple ceux de la famille des Gryllidae, et en particulier contre les insectes de l'ordre des Homoptères, plus particulièrement contre les 20 insectes suceurs de la famille des Delphacidae, Cicadellidae, Aphididae, Psyllidae et Coccidae; de l'ordre des Lepidoptères, en particulier ceux de la famille des Geometridae, Yponomeutidae, Gelechiidae, Pyralidae, Pieridae, Plutellidae, Noctuidae (par exemple Heliothis, 25 Spodoptera, Alabama), Tortricidae, Cossidae, Heliozelidae, Hepialidae, Hesperiidae, Lymantriidae, Lyonetiidae, Nepticulidae, Oecophoridae; de l'ordre des Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Chrysomelidae, Curculionidae, Coccinellidae, Nitidulidae, Elateridae; de 30 l'ordre des Diptères, en particulier ceux de la famille des Agromyzidae, Itonidae et Chironomidae; et de l'ordre des Hyménoptères, en particulier ceux de la famille des Tenthredinidae, Cephidae et Cimbicidae.

Grâce à leur bonnes propriétés insecticides, les 35 compositions de l'invention sont particulièrement indiquées pour combattre les insectes (y compris à titre préventif),

spécialement les insectes indiqués ci-dessus, en particulier dans les cultures, notamment dans les cultures de céréales telles que le riz et le maïs, les cultures de plantes fibreuses telles que le coton, les cultures de cannes à sucre et de betteraves à sucre, les cultures de plantes oléagineuses telles que le colza, les cultures fruitières, telles que les arbres fruitiers à pépins (par exemple les poires), les arbres fruitiers à noyaux (par exemple les pêches) et les agrumes (par exemple les citrons), les cultures légumières telles que les pommes de terre, les légumes de la famille des crucifères (par exemple les broccolis, les choux de Bruxelles) et des solanacées (par exemple les poivrons et les tomates), les cultures de plantes stimulantes ou de plantes à épice telles que le tabac, le houblon, le thé, le café et le cacao.

L'invention comprend également un procédé pour combattre les insectes dans un lieu, en particulier dans les cultures, notamment celles indiquées ci-dessus, procédé 20 selon lequel on applique en ce lieu, séparément ou en mélange, le composant a) et le composant b) en une quantité insecticide efficace.

La quantité de composant a) à utiliser dépend de différents facteurs tels que la nature du composant a), 25 l'espèce d'insectes à combattre, la culture à traiter, le stade de développement des insectes, la masse de feuilles des plantes, le moment et le type d'application. On obtient en général des résultats satisfaisants lorsqu'on applique le composant a) à une dose de 150 g à 1000 g/ha 30 de culture. Lorsque l'on utilise comme composant a) un sel d'addition d'acides du thiocyclam acceptable en agriculture, il n'est pas nécessaire que la dose excède 400 g/ha, sauf dans des conditions d'infestation extrêmes ou lorsqu'on est en présence d'insectes difficiles à combattre 35 tels que les Tortricidae.

Les compositions de l'invention comprenant, comme composant a), un sel d'addition d'acides du thio-cyclam acceptable en agriculture sont particulièrement indiquées pour combattre par exemple les insectes suivants:

- 5 dans les cultures de riz : à une dose comprise entre 200 et 500 g/ha, de préférence entre 300 et 400 g/ha, les Thysanoptères, spécialement de la famille des Thripidae, en particulier *Thrips oryzae* Will.; les Hétéroptères, en particulier de la famille des Pentatomidae et Coreidae,
- 10 plus particulièrement *Scotinophara lurida* Burm. et *Leptocoris acuta* Thunb.; les Homoptères de la famille des Delphacidae, Cicadellidae, Aphididae, en particulier *Nilaparvata lugens* Stål, *Nilaparvata oryzae* Mats., *Sogata distincta* Dist., *Calligrypona furcifera* Horv., *Nephrotettix bipunctatus* F., *Nephrotettix apicalis* Motsch, *Siphaglyceriae* Kalt., *Rhopalosiphon oryzae* Mat.; les Coléoptères de la famille des Chrysomelidae, en particulier *Lema oryzae* Kuw.; les Lépidoptères de la famille des Pyralidae, Noctuidae et Hesperiidae, en particulier
- 20 *Tryporyza (Schoenobius) incertulas* Walk., *Chilo suppressalis* Walk., *Chilo plejadellus* Zck., *Chilo zonellus* Swinh., *Chilotraea auricilia* Dudg., *Chilotraea (Proceras) polychrysa* Meyr., *Scirpophaga innotata* Walk., *Cnaphalocrocis medinalis* Guen., *Sesamia inferens* Walk.,
- 25 *Parnara guttata* Brem., *Parnara mathias* F.; les Diptères de la famille des Itonididae, Chloropidae, Agromyzidae et Ephydriidae, en particulier *Pachydiplosis oryzae* W.-M., *Chlorops oryzae* Mats., *Agromyza oryzae* Mun. et *Hydrellia griseola* Fall.;

30

35

- dans le coton : à une dose comprise entre 200 et 400 g/ha, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Aleyrodidae, plus particulièrement *Bemisia tabaci* Genn.; les Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Chrysomelidae, plus particulièrement *Poda-grica pallida* Jac., *Podagriva puncticollis* Weise, *Syagrus rugifrons* Baly., *Syagrus calcaratus* F. et *Syagrus morio* Harr.; les Lépidoptères, en particulier ceux de la famille des Lyonetiidae, Gracilariidae,
- 5 Gelechiidae, Tortricidae, Pyralidae et Noctuidae, plus particulièrement *Bucculatrix thurberiella* Busck, *Acrocercops bifasciata* Wals., *Platyedra gossypiella* Saund., *Argyroploce leucotreta* Meyr., *Syllepta derogata* F., *Mescinia peruella* Schaus, *Phycita infusella* Meyr.,
- 10 Alabama argillacea Hbn., *Heliothis* spp (en particulier les oeufs et les petites larves), *Earias* spp. (en particulier les oeufs et les petites larves), *Spodoptera* spp (en particulier les oeufs et les petites larves) et *Laphygma* spp.;
- 15 dans le houblon: avec une bouillie de pulvérisation comprenant de 20 à 40 g de composant a) par hectolitre, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Aphididae, plus particulièrement *Phorodon humuli*;
- 20 dans les fruits à noyaux : avec une bouillie de pulvérisation comprenant de 20 à 100 g de composant a) par hectolitre, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Cicadellidae et Aphididae, plus particulièrement *Typhlocyba* spp., *Erythroneura* spp., *Hyalopterus pruni* Koch, *Hysteroneura setariae* Ths., *Brachycaudus persicaecola* Bdv., *Myzus cerasi* F. et *Myzus persicae* Sulz; les Coléoptères, en particulier de la famille des Chrysomelidae, plus particulièrement *Nodonota puncticollis* Say, *Galerucella cavicollis* Lec.; les Lépidoptères, en particulier de la famille des Lyonetiidae,
- 25 Hyponomeutidae, Gelechiidae, Tortricidae, Cossidae, Pyralidae, Geometridae, Arctiidae, Lymantriidae et

Pieridae, en particulier *Lyonetia clerkella* L.; les Hyménoptères, en particulier de la famille des Tenthredinidae et Pamphiliidae, plus particulièrement *Caliroa* spp., *Hoplocampa* spp. et *Neurotoma nemoralis* L.;

5 dans les fruits à pépins: avec une bouillie de pulvérisation contenant de 20 à 100 g de composant a) par hectolitre, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Cicadellidae, Psyllidae et Aphididae, plus particulièrement *Empoasca maligna* Walsh, *Psylla* spp., (par exemple *Psylla piri* L., *Psylla piricola* Först., *Psylla pisuga* Först) *Sappaphis piri* Mats.,

10 dans le colza: à une dose de composant a) comprise entre 100 et 300 g/ha, les Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Nitidulidae et Curculionidae,

15 plus particulièrement *Meligethes aeneus* F. et *Ceuthorrhynchus* spp.; les Hyménoptères, en particulier de la famille des Tenthredinidae, plus particulièrement *Athalia rosae* L.

20 dans les pommes de terre: à une dose de composant a) comprise entre 100 et 300 g/ha, les Thysanoptères, en particulier de la famille des Thripidae, plus particulièrement *Hercothrips sundanensis* B. et C., *Thrips tabaci*; les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Cicadellidae, Aleyrodidae et Aphididae,

25 plus particulièrement *Empoasca fabae* Harr., *Circulifer tenellus* Baker, *Bemisia tabaci* Genn., *Trialeurodes vaporariorum* Westw., *Aphis nasturtii* Kalt., *Macrosiphum* spp. et *Myzus persicae* Sulz; les Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Chrysomelidae, plus particulièrement *Diabrotica* spp., *Epithrix cucumeris* Harr., *Leptinotarsa decemlineata* Say, *Phylloptreta pusilla* Horn.; les Lépidoptères, en particulier de la famille des Gelechiidae et Pyralidae, plus particulièrement *Phthorimaea operculella* Zell. et *Ostrinia nubilalis*

30 Hbr.; les Diptères, en particulier de la famille des Agromyzidae, plus particulièrement *Liriomyza* spp.;

35

dans le maïs : à une dose de composant a) comprise entre 200 et 600 g/ha, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Fulgoridae et Aphididae, plus particulièrement *Pyrilla spp.* et *Rhopalosiphon maidis*

5 Fitch; les Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Chrysomelidae, plus particulièrement *Chaetocnema pulicaria* Melsh., *Lema melanopus* L., *Diabrotica balteata* LeC. et *Diabrotica decolor* Er.; les Lépidoptères, en particulier ceux de la

10 famille des Pyralidae et Hesperiidae ,plus particulièrement *Ostrinia (Pyrausta) nubilalis* Hbn., *Chilo suppressalis* Walk., *Cnaphalocrocis medinalis* Guen., *Diatraea cramboides* Grote, *Diatraea saccharalis* F. et *Parnara guttata* Brem. ;

15 dans les betteraves à sucre : à une dose de composant a) comprise entre 200 et 600 g/ha, les Homoptères, en particulier ceux de la famille des Cicadellidae et Aphididae, plus particulièrement *Aceratagallia sanguinolenta* Prov., *Circulifer tenellus* Baker, *Aphis fabae* Scop., *macrosiphum euphorbiae* Ths. et *Myzus persicae* Sulz.; les Coléoptères, en particulier ceux de la famille des Silphidae, Chrysomelidae, Curculionidae et Cryptophagidae, plus particulièrement *Blitophaga spp.* (tel que *Blitophaga opaca* L. et *Blitophaga undata* Müll), *Chaetocnema tibialis* Ill., *Lixus spp.* (tel que *Lixus junci* Boh. et *Lixus ascanii* L.) et *Bothynoderes punctiventris* Germ.; les Lépidoptères, en particulier ceux de la famille des Gelechiidae et Pyralidae, plus particulièrement *Phthorimaea ocellatella* Boyd, *Loxostege sticticalis* L., *Psara bipunctalis* F.; les Diptères, en particulier ceux de la famille des Anthomyiidae, plus particulièrement *Pegomyia hyoscyami betae* Curt.; les Hyménoptères, en particulier ceux de la famille des Tenthredinidae, plus particulièrement *Athalia rosae* L.

30 35 Les compositions de l'invention sont appliquées de préférence sous forme d'un mélange contenu dans

un réservoir. L'invention concerne également les formes d'application aqueuses prêtes à l'emploi contenant les compositions de l'invention.

En général, les formes d'application aqueuses prêtes à l'emploi peuvent contenir entre 0,01 et 0,8% (de 10 à 800 g/ha) en poids de composant a), selon la méthode d'application (volume de pulvérisation). Les bouillies de pulvérisation utilisées pour les cultures de maïs, de céréales, de coton, de colza, de pommes de terre, de betteraves à sucre ou de riz, contiennent de préférence de 0,01 à 0,6%, en particulier de 0,015 à 0,2% en poids de composant a). Pour le traitement des cultures légumières, le composant a) est généralement appliqué à une concentration comprise entre 0,01 et 0,06%, pour les agrumes et le cafetier à une concentration comprise entre 0,02 et 0,1% et pour le théier à une concentration comprise entre 0,02 et 0,04%.

Les compositions de l'invention sont particulièrement efficaces contre les insectes suceurs, en particulier ceux de l'ordre des Homoptères, en particulier contre *Myzus persicae*, *Psylla spp*, *Phorodon humuli*, *Aleurotrixis floccosus*, *Nilaparvata spp.*, plus particulièrement *Nilaparvata lugens*, et contre *Heliothis spp.*

Les exemples de formulations indiqués ci-après ne sont pas limitatifs. Dans ces exemples, les parties s'entendent en poids.

Formulation A - Poudre soluble

Dans un mélangeur, on ajoute 10 parties d'un émulsifiant, par exemple ANTAROX CO-210, à 7 parties d'un véhiculaire, par exemple de la silice, et on mélange pendant 30 minutes. Après avoir ajouté 74 parties d'hydrogénno-oxalate de thiocyclam technique (comportant environ 88% d'hydrogénno-oxalate de thiocyclam) et 9 parties d'une base, par exemple l'oxyde de calcium, on mélange le tout pendant 20 minutes puis on le broie

dans un broyeur à percussion.

Formulation B - Poudre mouillable

On mélange pendant une heure 28 parties d'hydro-géno-oxalate de thiocyclam technique, 12 parties d'un agent tensio-actif (par exemple FENOPON T-77), 8 parties d'un véhicule, par exemple de la silice, 15 parties d'argile, 4 parties d'une base, par exemple l'oxyde de calcium, et 33 parties de sulfate de sodium.

On broie ce mélange dans un broyeur à percussion,

ce qui donne une poudre mouillable.

Formulations C, D, E et F

On procède comme décrit pour les formulations A et B, mais on remplace l'hydrogéno-oxalate de thiocyclam par une quantité équivalente (en parties) de cartap sous forme de mono-chlorhydrate ou de néréistoxine sous forme d'hydrogéno-oxalate. On obtient ainsi la formulation C sous forme de poudre soluble contenant le cartap; la formulation D sous forme de poudre mouillable contenant le cartap; la formulation E sous forme de poudre soluble contenant l'hydrogéno-oxalate de néréistoxine et la formulation F sous forme de poudre mouillable contenant l'hydrogéno-oxalate de néréistoxine.

Formulations G à K - Poudre soluble

En procédant comme décrit pour la formulation A, on peut préparer les formulations suivantes, spécifiées dans le tableau ci-après.

T A B L E A U

	Formulation	% en poids				
		G	H	I	J	K
5	Hydrogéno-oxalate de thiocyclam technique	68,5	28,4	28,4	46,5	68,5
	ATLOX 4851 B	7,25	10,8	10,8	18,0	7,25
10	Silice	7,25	7,2	7,2	12,0	7,25
	CaO	10,00	4,0	20,0	9,0	10,0
	acide fumarique	4,00	-		-	-
	acide éthylènediamine tétraacétique	3,00	-		-	-
15	NaCl	-	49,6	33,6	14,5	7,0

Formulation L

Dans un mélangeur, on mélange 16 parties d'un émulsifiant, par exemple ATLOX 4851 B, et 16 parties de monoéthanolamine avec 23 parties de silice. On obtient une poudre fluide. Après avoir ajouté 45 parties d'hydrogéno-oxalate de thiocyclam technique, on broie le mélange dans un broyeur à marteaux.

Formulation M - Mélange pour réservoir

On ajoute 30 g de morpholine à 100 litres d'eau. A cette solution, on ajoute sous agitation 100 g d'une composition comprenant 58% en poids d'hydrogéno-oxalate de thiocyclam technique, 20,1% en poids d'ATLOX 4851 B, 13,4% en poids de silice et 8,5% en poids de chlorure de sodium. On continue d'agiter jusqu'à ce que la poudre soit entièrement dissoute.

Formulation N - Mélange pour réservoir

On procède comme décrit ci-dessus pour la formulation M mais on utilise 50 g de carbonate de sodium calciné, au lieu de 30 g de morpholine.

Formulation O - Mélange pour réservoir

On remplit le réservoir de pulvérisation avec 100 litres d'eau, et on ajoute lentement 40 g de carbonate de sodium calciné (anhydre) tout en agitant ou en faisant circuler l'eau, jusqu'à ce que le carbonate de sodium soit complètement dissous. On ajoute ensuite sous agitation 80 g d'une composition contenant 58% d'hydrogén-oxalate de thiocyclam technique, 20,1% d'ATLOX 4851 B, 13,4% de silice et 8,5% de chlorure de sodium, et on agite jusqu'à ce que l'ensemble soit complètement dissous.

Le produit ATLOX 4851 B utilisé dans les formulations G à O, est un agent tensio-actif préparé par ICI-Atlas Chemie GmbH, RFA. Il s'agit d'un mélange d'un alkylarylsulfonate de calcium avec un triglycéride polyéthoxylé se présentant sous forme d'un liquide brun jaune visqueux ayant une teneur en eau inférieure à 1%, une densité de $1,02 - 1,04 \text{ g/cm}^3$ à 20° , et une valeur HLB de $13,2 \pm 1,0$.

L'ATLOX 4851 B peut être remplacé par des émulsifiants équivalents.

Exemple APP-1

En Géorgie/USA, on a traité un champ de coton infesté par des oeufs d'*Heliothis zea* avec une solution aqueuse de la composition G (voir formulation G ci-dessus), à raison de 136 g d'hydrogén-oxalate de thiocyclam technique/ha et un volume de pulvérisation de 73,1 litres/ha. On a évalué l'efficacité du traitement en % en déterminant le nombre d'oeufs détruits (7 jours après l'application), selon la méthode de calcul d'Abbott. On a comparé les résultats avec ceux obtenus par application à la même dose (136 g de produit actif par ha)d'une formulation standard (S) contenant:

95 % d'hydrogén-oxalate de thiocyclam technique

17

1 % de TENSIOFIX XN 10 (phosphate
éthoxylé tensio-actif; Tensia,
Belgique)

1 % de silice

5 3 % d'acide éthylènediamine tétraacétique.

On a obtenu les résultats suivants :

		Efficacité en %					
		Essai 1		Essai 2		Essai 3	
		Formulation		Formulation		Formulation	
		G	S	G	S	G	S
10		86	47	82	27	79	22
15							

G = formulation G

S = formulation standard

20 Exemple APP-2

On constate une efficacité accrue analogue lorsqu'on remplace la formulation G par une quantité équivalente d'une formulation A, B, C, D, E, F, H, I, J, K, L, M, N ou O.

25 Exemple APP-3

On a comparé l'efficacité de la formulation A à celle de la formulation standard S en effectuant des essais sur des cultures de riz en Corée du Sud. La dose de 600-750 g de produit actif/ha nécessaire avec 30 le produit standard (voir exemple APP-1; formulation S), a pu être réduite à 330-375 g/ha avec la formulation A. La formulation A est particulièrement efficace contre Pyralidae, Cicadellidae, Delphacidae et Chrysomelidae.

35 Exemple APP-4

On observe une amélioration analogue de

l'activité insecticide dans les cultures de riz lorsqu'on remplace, dans l'exemple APP-3, la formulation A par l'une des formulations B à O.

Exemple APP-5

5 L'efficacité des formulations A, B et G à O contre Leptinotarsa (adultes et larves) a été comparée à celle de la formulation S dans des champs de pommes de terre à la dose de 300 g de composant a)/ha. On observe une amélioration notable de l'activité insecticide
10 avec les formulations A, B et G à O, par rapport à celle de la formulation S.

Exemple APP-6

L'efficacité des formulations A, B et G à O contre Phorodon humuli dans les cultures de houblon a
15 été comparée à celle de la formulation S. On applique les formulations sous la forme d'une pulvérisation aqueuse contenant 0,02% en poids d'hydrogén-oxalate de thiocyclam (les formulations M, N et O doivent être diluées en conséquence) jusqu'au point d'égouttage. On observe
20 une amélioration notable de l'efficacité par rapport à la formulation S.

Exemple APP-7

On traite, jusqu'au point d'égouttage, des poiriers infestés par Psylla pirisuga avec une pulvérisation aqueuse contenant 0,06% en poids d'hydrogén-oxalate de thiocyclam formulée selon les exemples de formulation A, B et G à L. On observe une amélioration significative de l'efficacité par rapport à la formulation S.

30 Exemple APP-8

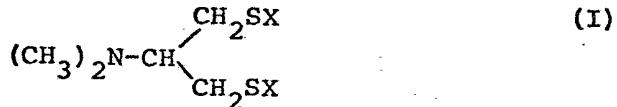
On traite, jusqu'au point d'égouttage, des orangers infestés par Aleurothrixus floccosus avec une pulvérisation aqueuse contenant 0,04% en poids d'hydrogén-oxalate de thiocyclam, formulée selon les 35 exemples de formulations A, B, G à L et O. On note une efficacité accrue par rapport à la formulation S.

REVENDICATIONS

1.- Nouvelles compositions insecticides caractérisées en ce qu'elles contiennent

a) un composé de formule I

5



- 10 dans laquelle
 les symboles X sont identiques et signifient un groupe carbamoyle
 ou bien les symboles X forment ensemble un atome de soufre divalent ou une liaison simple,
 15 sous la forme d'un sel acceptable en agriculture, et
 b) une base soluble dans l'eau, acceptable en agriculture et susceptible de transformer le composant a) en sa base libre dans un milieux aqueux.

20 2.- Une composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que dans le composé de formule I, les deux symboles X forment ensemble un atome de soufre divalent.

25 3.- Une composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le composé de formule I est sous la forme d'hydrogén-oxalate.

4.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le composant b) a une valeur pKa comprise entre 7 et 13.

30 5.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le composant b) est une base minérale.

35 6.- Une composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le composant b) est choisi parmi l'ammoniaque, le bicarbonate de sodium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, le carbonate de sodium et leurs mélanges.

7.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composant b) est présent dans une quantité suffisante pour transformer au moins 80% du composant a) en la base correspondante.

8.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, destinée à être utilisée sous la forme d'une liqueur aqueuse de pulvérisation, caractérisée en ce que le type et la quantité de composant b) sont choisis de telle sorte que la bouillie de pulvérisation présente un pH compris entre 7,0 et 10.

9.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend le composant b) dans une proportion représentant de 20 à 15 120% en poids du composant a).

10.- Une composition selon la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle comprend de 4 à 20% en poids de composant b) associé au composant a).

11.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent tensio-actif anionique et/ou non-ionique acceptable en agriculture.

12.- Une composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est un agent de dispersion ou un émulsifiant acceptables en agriculture ou un mélange de tels composés.

13.- Une composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'émulsifiant est un ester phosphorique d'alcools gras éthoxylés, un alkylarylsulfonate, un mélange de mono- et de diesters ortho-phosphoriques, un ester gras du sorbitane éthoxylé, un éther polyglycolique d'un alkylphénol, un triglycéride polyéthoxylé ou un copolymère de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène.

14.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que l'émulsifiant a une balance hydrophile-lipophile comprise entre

9 et 15.

15.- Une composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent de dispersion est un sulfate d'alcool gras, un ligninesulfonate, un produit de condensation d'un naphtalènesulfonate et du formaldéhyde ou le sel sodique de la N-méthyl-N-oléoyl-taurine.

16.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée en ce que le rapport pondéral composant a): agent tensio-actif est de 1:0,04-6.

17.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle comprend de 20 à 99% en poids de l'ensemble constitué par le composant a), le composant b) et l'agent tensio-actif éventuellement présent.

18.- Une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle se présente sous une forme aqueuse prête à l'emploi.

19.- Une composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que la concentration du composant a) est comprise entre 0,01 et 0,9% en poids.

20.- Un procédé de lutte contre les insectes dans un lieu donné, caractérisé en ce qu'on applique en ce lieu, séparément ou en mélange, un composant a) tel que spécifié à la revendication 1 et un composant b) tel que spécifié à la revendication 1 en milieu aqueux, en une quantité insecticide efficace.

21.- Un procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'on applique une composition telle que spécifiée à l'une quelconque des revendications 1 à 19.

22.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 20 et 21, caractérisé en ce que le lieu donné est un lieu de culture.

23.- un procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce que le lieu de culture est une culture de riz, de betteraves sucrières, de coton, de colza, d'arbres fruitiers à noyaux, de poiriers, d'agrumes, de pommes de

terre, de légumes crucifères, de légumes solanacées, de houblon, de tabac, de théiers, de caféiers ou de cacaoyers.

24.- Un procédé selon l'une quelconque des revendications 22 et 23, caractérisé en ce que les insectes 5 appartiennent à la famille des Pyralidae, Noctuidae, Chrysomelidae ou sont des insectes suceurs de la famille des Delphacidae, Cicadellidae, Aphididae, Psyllidae ou Aleyrodidae.

25.- Un procédé selon l'une quelconque des 10 revendications 20 à 24, caractérisé en ce que le composant a) est appliqué à une dose comprise entre 150 et 1000 g par hectare de culture.